

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Kazuhiro HATTORI**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **March 26, 2001**

For: **DRY ETCHING METHOD, MICROFABRICATION PROCESS AND
DRY ETCHING MASK**



CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

March 26, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2000-088636, filed on March 28, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI
McLELAND & NAUGHTON, LLP

Donald W. Hanson
Reg. No. 27,133

Atty. Docket No.: 010328
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
DWH/yap

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: March 28, 2000
Application Number: 088636/2000
Applicant(s): TDK Corporation

February 16, 2001

Commissioner,
Patent Office Kozo OIKAWA(Official Seal)

Certificate Issuance No.2001-3007762

[Document] Application for Patent
[Reference Number] 01482
[Filing Date] March 28, 2000
[Recipient] Commissioner, Patent Office
[IPC Number] C23F 4/00
C22C 38/00
G11B 3/68
[Inventor(s)]
[Address] c/o TDK Corporation
1-13-1, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo
[Name] Kazuhiro HATTORI
[Applicant]
[Identification Number] 000003067
[Name] TDK Corporation
[Attorney]
[Identification Number] 100074930
[Patent Attorney]
[Name] Keiichi YAMAMOTO
[General Fee]
[Deposition Account Number] 001742
[Amount] 21,000 yen
[List of Attached Document]
[Document] Specification 1
[Document] Drawings 1
[Document] Abstract 1
[Necessity of Proof] Necessary



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JPO000 U.S. PTO
09/816784
03/26/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-088636

出 願 人

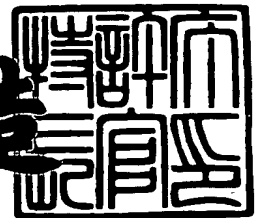
Applicant (s):

ティーディーケイ株式会社

2001年 2月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3007762

【書類名】 特許願

【整理番号】 01482

【提出日】 平成12年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23F 4/00
C22C 38/00
G11B 3/68

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティーディーケー
株式会社内

【氏名】 服部 一博

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074930

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 恵一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001742

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ドライエッチング方法、微細加工方法及びドライエッチング用マスク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとし、タンタル又は窒化タンタルによるマスクを使用してエッチングを行うことを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項 2】 被エッチング層上にタンタルによるマスクを形成し、含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとして使用してエッチングを行うことを特徴とする微細加工方法。

【請求項 3】 前記マスクが、前記被エッチング層上にレジストパターンを形成した後、タンタルをターゲットとするスパッタリングを行って形成されることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 被エッチング層上に窒化タンタルによるマスクを形成し、含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとして使用してエッチングを行うことを特徴とする微細加工方法。

【請求項 5】 前記マスクが、前記被エッチング層上にレジストパターンを形成した後、少なくとも窒素ガスを含む反応性のガスの存在下で、タンタルをターゲットとする反応性スパッタリングを行って形成されることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 前記反応性スパッタリングにおける反応性のガスが、アルゴンガスと窒素ガスとからなることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 前記マスクが、前記被エッチング層上にレジストパターンを形成した後、窒化タンタルをターゲットとするスパッタリングを行って形成されることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】 含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとするドライエッチングで使用されるマスクであって、タンタル又は窒化タンタルによって形成されていることを特徴とするドライエッチング用マスク。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、半導体素子や磁気素子等のマイクロデバイスを形成する際のドライエッチング方法、このドライエッチング方法を用いた微細加工方法及びドライエッチング用マスクに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

微小半導体素子、磁気素子等のマイクロデバイスを製造する場合には、リソグラフィ技術及びエッチング技術を組み合わせて微細加工するプロセスが多用される。

【 0 0 0 3 】

リソグラフィ技術は、被加工層の表面に塗布したレジスト膜等の感光膜に微細パターンを作ってエッチングマスクを形成する技術であり、エッチング技術は、このようにして得たエッチングマスクの微細パターンを被加工層に転写する技術である。

【 0 0 0 4 】

エッチング技術の1つとして、微細構造の形成に優れており、低圧の反応ガスのプラズマを利用する反応性イオンエッチング法が存在する。

【 0 0 0 5 】

例えばFe、Co、Ni等の遷移金属元素を主成分とする磁性材料の反応性エッチングを行う場合に反応ガス CF_4 、 CCl_4 のプラズマを用いると、半導体材料の反応性エッチングを行う場合と同様にハロゲン化合物を形成する。しかしながら、遷移金属のハロゲン化合物は、その結合エネルギーが半導体元素のハロゲン化合物よりもはるかに高いため、蒸発しにくいのみならずスパッタリング反応を受け難いから、エッチング反応が進み難い。

【 0 0 0 6 】

このような問題を解消する新しい反応系として、一酸化炭素ガスのプラズマを使う方法が研究され、さらに、その系を改良した含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとして用いるドライエッチング方法が提案されている（

特開平 8-253881 号公報、中谷 功、「磁性体薄膜の微細加工」、日本応用磁気学会誌 Vol. 22, NO. 11, 1998、第 1383 頁～第 1389 頁）。

【0007】

この公知文献には、パーマロイ薄膜上に寸法が $0.6\ \mu\text{m}$ 程度の図形を加工するべくアンモニア (NH_3) ガスを添加した一酸化炭素 (CO) ガスを反応ガスとして反応性イオンエッチングを行い、比較のために、シリコン (100) 単結晶及びアルミノほう珪酸ガラスに対しても同様な反応性エッチングを行った結果が記載されている。その記載によれば、パーマロイのエッチングレートに対するシリコン (100) 単結晶のエッチングレートの比は 4 であり、パーマロイのエッチングレートに対するアルミノほう珪酸ガラスのエッチングレートの比は 9 である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、エッチング形状のさらなる微細化が進む最近のプロセスにおいて、マスクと被加工層とがこの程度のエッチングレート比しか有していない場合には、マスクの微細図形を良好な形状を保ちつつ被加工層に転写することが難しい。その理由は、被加工層の所望の部分が全てエッチングされる前に、マスク自体がエッチングされてその形状が変化してしまうため、及びサイドエッチング等の影響によりマスクエッジからの被加工層のエッチングが進んでしまうためである。特に、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下のトレンチ幅やライン幅を有する図形では、その傾向が強く、微細図形を被加工層に良好に転写することが非常に困難となっている。

【0009】

従って本発明の目的は、良好な形状の微細加工を行うことができるドライエッチング方法、微細加工方法及びドライエッチング用マスクを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとし

、タンタル又は窒化タンタルによるマスクを使用してエッチングを行うドライエッチング方法が提供される。

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、さらに、被エッチング層上にタンタル又は窒化タンタルによるマスクを形成し、含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとして使用してエッチングを行う微細加工方法が提供される。

【 0 0 1 2 】

含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとしてドライエッチングを行う場合に、マスク材料としてエッチングレートの小さいタンタル又は窒化タンタルを用いることにより、マスクと被エッチング層とのエッチング選択比を大きくすることが可能となり、マスク自体がエッチングされてその形状が変化してしまうこと、及びサイドエッチング等の影響によりマスクエッジからのエッチングが進んでしまうことがなくなるので、良好な形状の微細図形転写を行うことができる。

【 0 0 1 3 】

マスクが、被エッチング層上にレジストパターンを形成した後、タンタル又は窒化タンタルをターゲットとするスパッタリングを行って形成されることも好ましい。

【 0 0 1 4 】

マスクが、被エッチング層上にレジストパターンを形成した後、少なくとも窒素ガスを含む反応性のガスの存在下で、タンタルをターゲットとする反応性スパッタリングを行って形成されることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

この反応性スパッタリングにおける反応性のガスが、アルゴンガスと窒素ガスとからなることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、さらにまた、含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとするドライエッチングで使用されるマスクであって、タンタル又は窒化タンタルによって形成されたドライエッチング用マスクが提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】

図1は本発明の一実施形態における微細加工プロセスの一部を概略的に示す断面図である。

【0018】

まず、図1(A)に示すように、基板10上に形成された下地層11上に微細加工すべき層である被エッチング層12を成膜する。

【0019】

より具体的には、例えば、3インチシリコンウエハからなる基板10上に、下地層11としてチタン(Ti)を以下の条件で成膜し、その上に被エッチング層12としてコバルトプラチナ合金(CoPt、Co:75at%、Pt:25at%)を以下の条件で成膜する。

【0020】

下地層の成膜条件

ターゲット	:	99.995% (純度)	チタン
バックグラウンド圧力	:	9×10^{-6} Pa	
流入ガス	:	アルゴン	
ガス流量	:	30 sccm	
全ガス圧	:	0.15 Pa (成膜中)	
投入電力	:	DC500W	
基板温度	:	室温 (冷水による冷却のみで、温度制御なし)	

【0021】

被エッチング層の成膜条件

ターゲット	:	99.995% (純度)	コバルトプラチナ
バックグラウンド圧力	:	9×10^{-6} Pa	
流入ガス	:	アルゴン	
ガス流量	:	100 sccm	
全ガス圧	:	2.0 Pa (成膜中)	
投入電力	:	RF500W	

基板温度 : 室温 (冷水による冷却のみで、温度制御なし)

【0022】

次いで、図1 (B) に示すように、リソグラフィ技術を用いて被エッチング層12上に微小図形にパターニングされたレジスト層13を形成する。

【0023】

より具体的には、例えば、スピコート法によりポジ型レジスト (例えばZEP520、厚さ200nm) を塗布し、電子ビーム露光装置を用いて微細図形パターンを露光し、例えば日本ゼオン社のZED-N50を用いて現像 (例えば室温で5分) することによってパターニングされたレジスト層13を得る。

【0024】

次いで、図1 (C) に示すように、この微小図形にパターニングされたレジスト層13上から、タンタル (Ta) によるマスク層14を成膜する。

【0025】

より具体的には、本実施形態においては、アルゴンガスを用いたスパッタリング法によりタンタル膜を以下の条件で成膜する。

【0026】

マスク層の成膜条件

ターゲット	:	99.995% (純度)	タンタル
バックグラウンド圧力	:	9×10^{-6} Pa	
流入ガス	:	アルゴン	
全ガス流量	:	30 sccm	
全ガス圧	:	0.15 Pa (成膜中)	
投入電力	:	DC500W	
ターゲット・基板間距離	:	300mm	
基板回転	:	なし	
基板温度	:	室温 (冷水による冷却のみで、温度制御なし)	

【0027】

次いで、図1 (D) に示すように、レジスト層13をリフトオフ法により除去することにより、パターニングされたマスク14' が得られる。

【 0 0 2 8 】

より具体的には、超音波洗浄機を用いてテトラヒドロフラン等の溶剤中にウエハを浸すことでリフトオフする。

【 0 0 2 9 】

次いで、マスク 1 4 ' を介して、アンモニア及び一酸化炭素の混合ガスを反応ガスとした反応性ドライエッチングを行うことにより、図 1 (E) に示すように、パターニングされた被エッチング層 1 2 ' を得る。

【 0 0 3 0 】

図 2 は、本実施形態で用いる反応性イオンエッチング装置の構成例を概略的に示す図である。

【 0 0 3 1 】

同図において、2 0 は被加工物であるウエハ、2 1 はウエハ 2 0 を保持する E S C ステージ電極、2 2 はプラズマ発生用高周波 (1 3 . 5 6 M H z) 電源、2 3 は電磁コイル、2 4 はバイアス用高周波 (1 . 6 M H z) 電源、2 5 は石英ベルジャ、2 6 は拡散チャンバをそれぞれ示している。

【 0 0 3 2 】

この反応性エッチング装置によるエッチング条件は下記の通りである。

【 0 0 3 3 】

反応性ドライエッチング条件

流入ガス	: 一酸化炭素及びアンモニア
一酸化炭素ガス流量	: 5 0 s c c m
アンモニアガス流量	: 1 5 0 s c c m
全ガス圧	: 6 . 0 P a
ソース電力	: 3 k W
バイアス電力	: 1 . 2 k W

【 0 0 3 4 】

次いで、図 1 (F) に示すように、マスク 1 4 ' を剥離することによって、所望の微小図形にパターニングされた被エッチング層 1 2 ' が得られる。

【 0 0 3 5 】

本実施形態では、マスク 1 4 ' を構成する材料として、タンタル (T a) を用いている。このタンタルは、被エッチング層 1 2 の構成材料であるコバルトプラチナ合金 (C o P t) に対するエッチングレートの比 (エッチング選択比) が非常に大きく、その結果、良好な形状の微細図形転写を行うことができる。

【 0 0 3 6 】

実際に、種々の材料に対して、アンモニアガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとするドライエッチングにおけるエッチングレートを測定した。即ち、3 インチウエハ上に二酸化珪素 (S i O₂)、チタン (T i)、タンタル (T a) 及びコバルトプラチナ合金 (C o P t) を前述した成膜条件と同様の条件で成膜したサンプルを作成し、前述した条件で反応性ドライエッチングを行ってエッチングレートを測定した。その結果及びエッチングレートの比 (エッチング選択比) が表 1 に示されている。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

材料	エッチングレート (nm/min)	C o P t に対するエッチング選択比
S i O ₂	1 2 . 5	3 . 6
T i	3 . 6	1 2 . 4
T a	1 . 7	2 6 . 3
C o P t	4 4 . 6	—

【 0 0 3 8 】

このように、チタン (T i) のエッチング選択比が 1 2 . 4 であるのに対して、タンタル (T a) のエッチング選択比は 2 6 . 3 である。従って、アンモニアガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとする反応性ドライエッチングにおいてタンタルをマスクとして用いれば、マスク自体がエッチングされてその形状が変化してしまうこと、及びサイドエッチング等の影響によりマスクエッジからのエッチングが進んでしまうことがなくなり、良好な形状の微細図形転写を行うことができる。

【 0 0 3 9 】

図 3 はマスクに従来のごとくチタン (T i) を用いてコバルトプラチナ合金を

上述のような条件で反応性ドライエッチングすることにより実際に形成したアイランド形状の走査電子顕微鏡（SEM）像を表す写真であり、図4はマスクに本実施形態のごとくタンタル（Ta）を用いてコバルトプラチナ合金を上述のような条件で反応性ドライエッチングすることにより実際に形成したアイランド形状のSEM像を表す写真である。両図において、（A）はエッチング後でマスク剥離前、（B）はマスク剥離後の形状をそれぞれ示している。

【0040】

図3（A）及び（B）に示すように、チタンをマスクとして用いた場合、エッチング後には実際にはマスクが十分に残存しておらず、また、サイドエッチングが進んでいるため、最終的に得られるコバルトプラチナ合金の各アイランドは円錐形状となっている。これに対して、図4（A）及び（B）に示すように、タンタルをマスクとして用いた場合、エッチング後にもマスクの特に下部が十分に残存しており、最終的に得られるコバルトプラチナ合金の各アイランドは良好な形状を保っている。

【0041】

以上述べた実施形態においては、マスクとしてタンタルを用いているが、本発明の変更態様においては、タンタルの代わりに窒化タンタルを用いる。

【0042】

即ち、図1（C）において、この微小図形にパターニングされたレジスト層13上から、窒化タンタル（Ta₂N₅）によるマスク層14を成膜する。

【0043】

より具体的には、窒素及びアルゴンの混合ガスプラズマを用いた反応性スパッタリング法（成膜中に窒化）により窒化タンタル膜を以下の条件で成膜する。

【0044】

マスク層の成膜条件

ターゲット	:	99.995%（純度）	タンタル
バックグラウンド圧力	:	9×10^{-6} Pa	
流入ガス	:	アルゴン及び窒素	
全ガス流量	:	30 sccm	

全ガス圧 : 0. 1 5 P a (成膜中)
 窒素ガス流量の割合 : 0 ~ 6 0 %
 投入電力 : D C 5 0 0 W
 ターゲット・基板間距離 : 3 0 0 m m
 基板回転 : なし
 基板温度 : 室温 (冷水による冷却のみで、温度制御なし)

【 0 0 4 5 】

この変更態様における以降の工程は、前述した実施形態の場合と同様である。
 なお、窒化タンタルを成膜する際に、反応性スパッタング法を用いず、窒化タンタルをターゲットとする一般的なスパッタリングを用いて成膜してもよいことは明らかである。

【 0 0 4 6 】

窒化タンタル (T a N) は、被エッチング層 1 2 の構成材料であるコバルトプラチナ合金 (C o P t) に対するエッチングレートの比 (エッチング選択比) が非常に大きい。従って、この窒化タンタルを用いてマスク 1 4 ' を構成することにより、良好な形状の微細図形転写を行うことができる。

【 0 0 4 7 】

なお、ドライエッチング時の反応ガスとして一酸化炭素ガスに添加する含窒素化合物ガスには、前述したアンモニア (N H ₃) ガスの他に含窒素アミン類ガスがある。

【 0 0 4 8 】

また、上述した実施形態においては、磁性体材料上に 0. 1 μ m 以下の多数のアイランドを形成する例を用いて説明されているが、本発明は磁性体材料のそれ以外の微細加工、さらに、例えば半導体材料等の磁性体材料以外の材料の微細加工にも当然に適用可能である。

【 0 0 4 9 】

以上述べた実施形態は全て本発明を例示的に示すものであって限定的に示すものではなく、本発明は他の種々の変形態様及び変更態様で実施することができる。従って本発明の範囲は特許請求の範囲及びその均等範囲によってのみ規定され

るものである。

【 0 0 5 0 】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように本発明によれば、含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとしてドライエッチングを行う場合に、マスク材料としてエッチングレートの小さいタンタル又は窒化タンタルを用いることにより、マスクと被エッチング層とのエッチング選択比を大きくすることが可能となり、マスク自体がエッチングされてその形状が変化してしまうこと、及びサイドエッチング等の影響によりマスクエッジからのエッチングが進んでしまうことがなくなるので、良好な形状の微細図形転写を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態における微細加工プロセスの一部を概略的に示す断面図である。

【図 2】

図 1 の実施形態で用いる反応性イオンエッチング装置の構成例を概略的に示す図である。

【図 3】

マスクにチタンを用いてコバルトプラチナ合金を反応性ドライエッチングすることにより実際に形成したアイランドの形状の S E M 像を表す写真である。

【図 4】

マスクにタンタルを用いて、コバルトプラチナ合金を反応性ドライエッチングすることにより実際に形成したアイランドの形状の S E M 像を表す写真である。

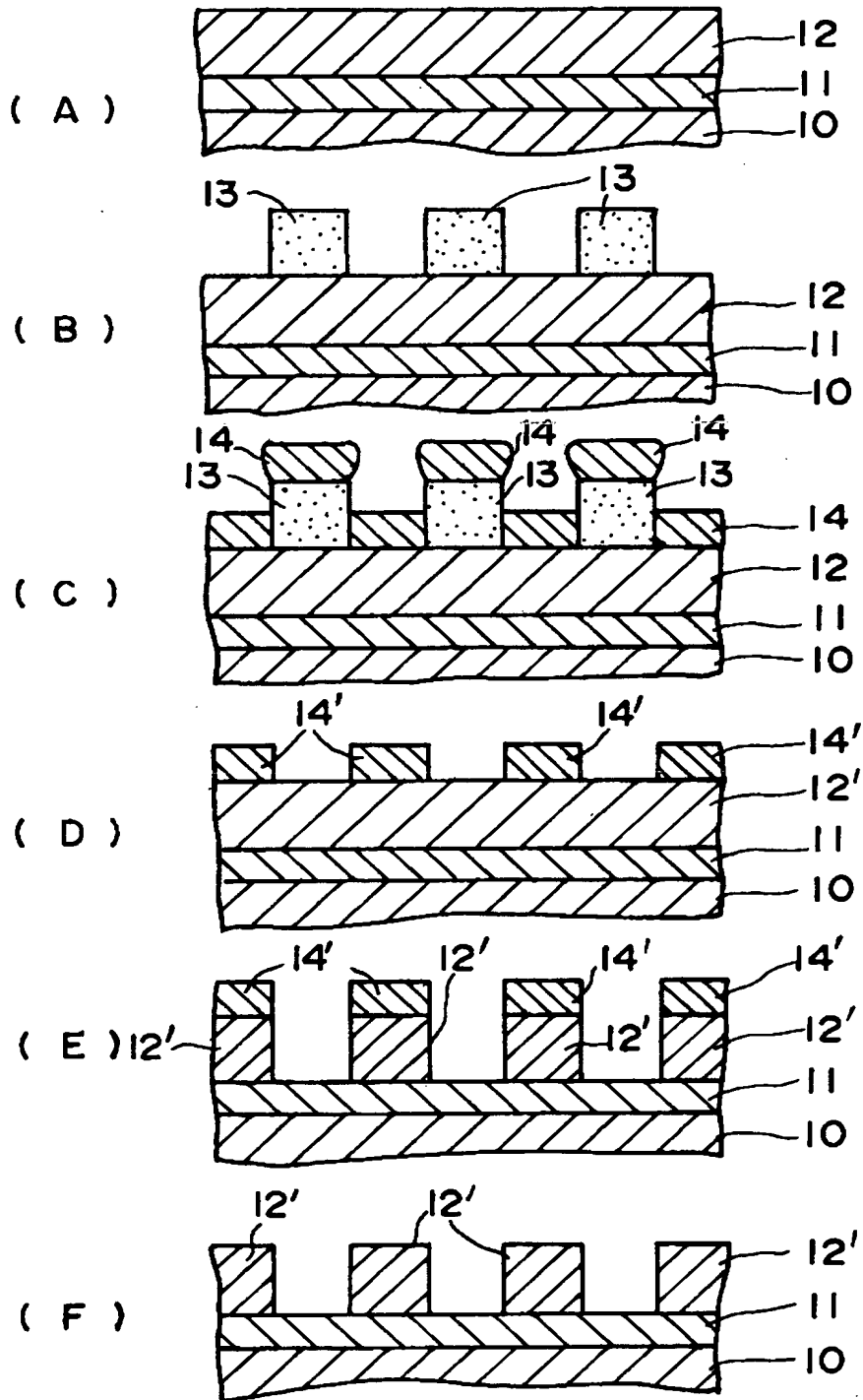
【符号の説明】

- 1 0 基板
- 1 1 下地層
- 1 2 被エッチング層
- 1 2 ' パターニングされた被エッチング層
- 1 3 パターニングされたレジスト層

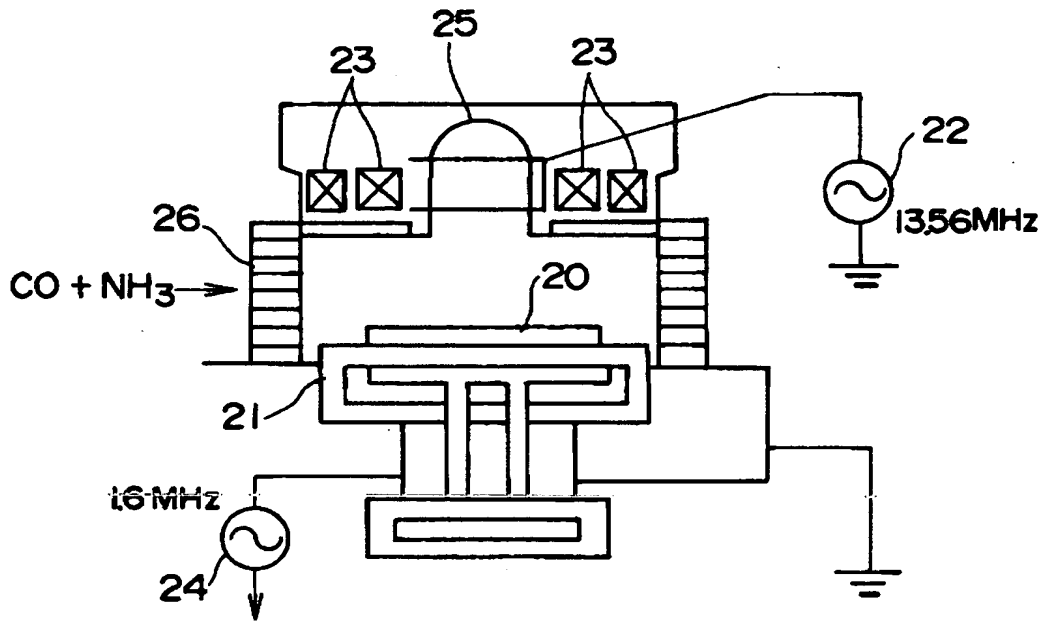
- 1 4 マスク層
- 1 4 マスク
- 2 0 ウエハ
- 2 1 ステージ電極
- 2 2 プラズマ発生用高周波電源
- 2 3 電磁コイル
- 2 4 バイアス用高周波電源
- 2 5 石英ベルジャ
- 2 6 拡散チャンバ

【書類名】 図面

【図1】

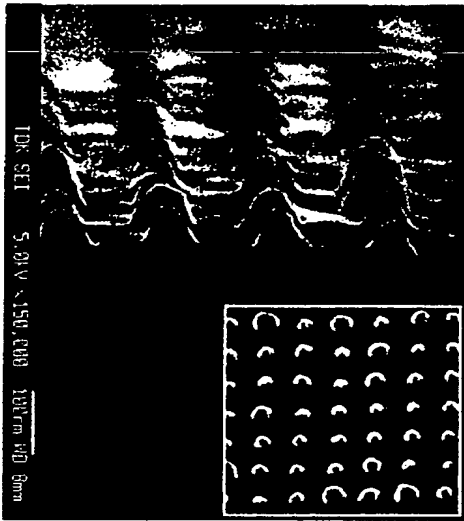


【図 2】

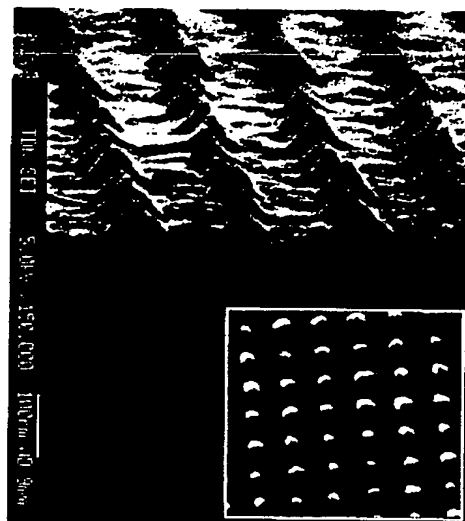


【図 3】

(A)

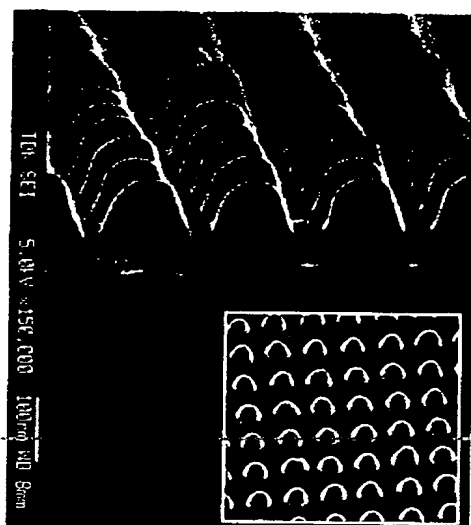


(B)

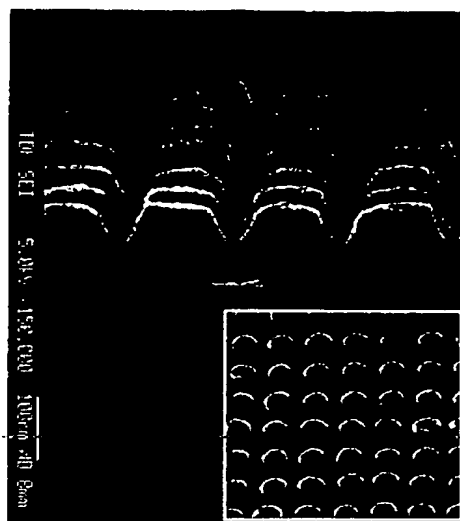


【図 4】

(A)



(B)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な形状の微細加工を行うことができるドライエッチング方法、微細加工方法及びドライエッチング用マスクを提供する。

【解決手段】 含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとし、タンタル又は窒化タンタルによるマスクを使用してエッチングを行う。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名 ティーディーケイ株式会社